



Odpady energetyczne jako substytut niemetalicznych surowców pierwotnych

Energetic wastes as an equivalent for primary non-metallic materials

*Mária KUŠNIEROVÁ*¹⁾, *Maria PRAŠČÁKOVÁ*²⁾, *Vladimír ČABLIK*³⁾,
*Peter FEČKO*⁴⁾

¹⁾ Doc. Ing., PhD., Institute of Geotechnics of Slovak Academy of Sciences; Watsonova 45, 043 53 Kosice, Slovak Republic; tel.: (+421) 557 922 618, e-mail: kusnier@saske.sk

²⁾ Ing., PhD., Institute of Geotechnics of Slovak Academy of Sciences; Watsonova 45, 043 53 Kosice, Slovak Republic; tel.: (+421) 557 922 622, e-mail: prascak@saske.sk

³⁾ Doc. Ing., Ph.D., Institute of Environmental Engineering, Faculty of Mining and Geology, VŠB – Technical University of Ostrava; 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba, Czech Republic; e-mail: vladimir.cablik@vsb.cz

⁴⁾ Prof. Ing., CSc., Institute of Environmental Engineering, Faculty of Mining and Geology, VŠB – Technical University of Ostrava; 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba, Czech Republic; tel.: (+420) 597 323 575, e-mail: peter.fecko@vsb.cz

RECENZENCI: Ing. Pavel ČERNOTA, Ph.D.; Dr Zbigniew TAJCHMAN

Streszczenie

Popioły lotne z energetyki są, zgodnie z prawem, zaklasyfikowane jako odpady. W wielu przypadkach mogą być traktowane jako pełnowartościowy substytut surowców pierwotnych, wykazując właściwości surowców pierwotnych. Celem artykułu jest porównanie składu badanego popiołu z węgla kamiennego z właściwościami wybranych surowców naturalnych.

Słowa kluczowe: popiół lotny, szkło wulkaniczne, materiały niemetaliczne

Wstęp

Popioły lotne stanowią 75–85% objętości odpadów powstających ze spalania paliw kopalnych w energetyce [1]. Zgodnie z dostępnymi danymi można przewidzieć, roczna produkcja odpadów elektrowniowych na Słowacji przekroczy 1 milion ton [2]. Zakres wykorzystania popiołów lotnych jako surowca wtórnego jest niewielki i związany z wykorzystaniem popiołów ze spalania węgla brunatnego z dodatkiem stabilizatorów. Powstające produkty są certyfikowane i wykorzystywane głównie do produkcji materiałów budowlanych [3]. Objętość wykorzystywanych popiołów z węgla kamiennego z dodatkiem stabilizatorów jest nieznaczną, są one w zasadzie składowane na składowiskach. Główną barierą utylizacji popiołów lotnych jest wysoka zawartość niespalonego węgla (niedopał), w niektórych technologiach spalania wynosi on 20% [1]. Obecnie dominującą tendencją jest całkowite wykorzystanie popiołów lotnych bez jakościowej obróbki wstępnej. Mimo, że ten sposób jest najtańszy, jednak podlega ograniczeniom ilościowym i jakościowym, a jednocześnie nie może być uznany za właściwy, ponieważ nie obejmuje wykorzystania

Summary

Energetic fly ashes are by the course of the law categorized as wastes in the general. By its formation, composition and some facilities but also by the forecastable possibilities of its using are in many aspects equivalents to the some primary, commercially used non-metallic materials. The aim of the presented paper is comparison of the composition of examined blackcoal fly ashes with the selected primary non-metallic materials on the fundamentals basics and the definition of its industrial usage possibilities as the secondary crude.

Keywords: fly ash, volcanic glass, non-metallic materials

Introduction

From the whole capacity of the energetic wastes from the combustion of the fossil fuels are the fly ashes of 75–85% volume [1]. Following the available data it can be anticipated, that yearly production of this waste is of 1 million ton volume in Slovakia [2]. Intensity of the fly ash as the secondary raw material utilization is very low and is related to the brown coal fly ashes and stabilisate that are certified and used mainly by the building materials production [3]. Volume of the black coal fly ashes and stabilisate utilization is inappreciable and they are not used in principle and are only detonated at the dumps. The main barrier for the fly ash utilization is the high content of the unburned coal that is in some burning technologies of 20% high [1]. Nowadays dominate trends of the fly ashes utilization in the all volume without its qualitative pretreatment. However this way is the cheapest but on the one way it has its qualitative and quantitative limits and on the other way this can be not finding as rational because it don't allow utilization of the

użytecznych składników występujących w popiołach lotnych. Jako bardziej racjonalne można uznać podejście do utylizacji popiołów lotnych, w którym prowadzi się przeróbkę technologiczną, której celem jest pełne lub częściowe wydzielenie składników użytecznych, a następnie kompleksowa utylizacja całej objętości popiołów lotnych, tak aby uzyskać produkty o właściwościach surowców pierwotnych. Najnowsze trendy badawcze koncentrują się na popracowaniu złożonych metod utylizacji popiołów lotnych w celu uzyskania materiałów o właściwościach i składzie zbliżonym do surowców pierwotnych. Jednym z efektów jest zmniejszenie zużycia surowców pierwotnych.

Wyniki i ich omówienie

Jednym z możliwych sposobów wykorzystania popiołów lotnych jest ich wykorzystanie w procesach tworzenia materiałów niemetalicznych. Dobrym przykładem na produkcję substytutów surowców naturalnych jest wykorzystanie energetycznych popiołów lotnych do produkcji materiałów podobnych do naturalnych pyłów wulkanicznych zawierających szkło wulkaniczne, pumeks oraz tuf wulkaniczny. Materiały te są produktami procesów termicznych. W procesie powstawania zachodzi proces szybkiego schładzania płynnej masy zawierającej związku Si-Al i dlatego powstający materiał charakteryzuje się wysoką zawartością niekryształicznej fazy szklistej. W warunkach naturalnych jest to proces rekryształizacji podczas tworzenia struktur zeolitu i illitu. Te procesy można także zaobserwować w przypadku analizy popiołów lotnych zwałowanych w różnym czasie (tabela 1) gdzie wraz z wzrostem czasu składowania była wykryta strata amorficznej szklistej fazy oraz powstanie struktur illitu i zeolitu. [5].

Analiza modelu zmian warunków hydrotermalnych powstawania popiołów lotnych wykazuje możliwości transformacji fazy amorficznej popiołów lotnych w strukturę zeolitu o typie filipsytu. Jak pokazano na rysunku 1, potwierdzono doświadczalnie, że jakość zeolitów z popiołów lotnych zależy od wstępnego ich przygotowania.

Udowodniono eksperymentalnie, że poddane zeolityzacji popioły lotne zastosowane w betonach mogą zwiększyć ich trwałość [7].

useful components contained in the fly ash. As more rational can be considered approach to the fly ashes utilization after the technological treatment focused on the full or partial useful components separation and following complex utilization of the whole fly ash volume on the principle of the qualitative equivalence to the primary raw materials. The newest trends focused on the sophisticated methods of the fly ash matter utilization as precursors for the composite materials preparation by equivalent principle and composition near to the natural materials and enabling to save the primary raw materials.

Results and discussion

In principle the main of the possible solutions of the fly ashes utilization is encrypted in some ways in the equivalent action of the primary non-metallic materials genesis creation. One of the good examples of the genesis equivalence could be mentioned comparison of the generation and alternation of the fly ash with the natural volcanic ashes containing volcanic glasses, pumic and the other tufa rocks. Both of these materials are products of the thermal processes. By this processes occurs quick cooling of the Si-Al melt and that's why aroused material is of the high content of not-crystalline vitric phases. This in natural conditions is the subjected to the devitrification process under the zeolite and illite structures formation. These processes were spotted also in the case of the study of fly ashes dumped for the different time (see Tab. 1), where with the dumping time prolongation was loss of the amorphous vitric phase and creation of the illite and zeolite structures detected (5).

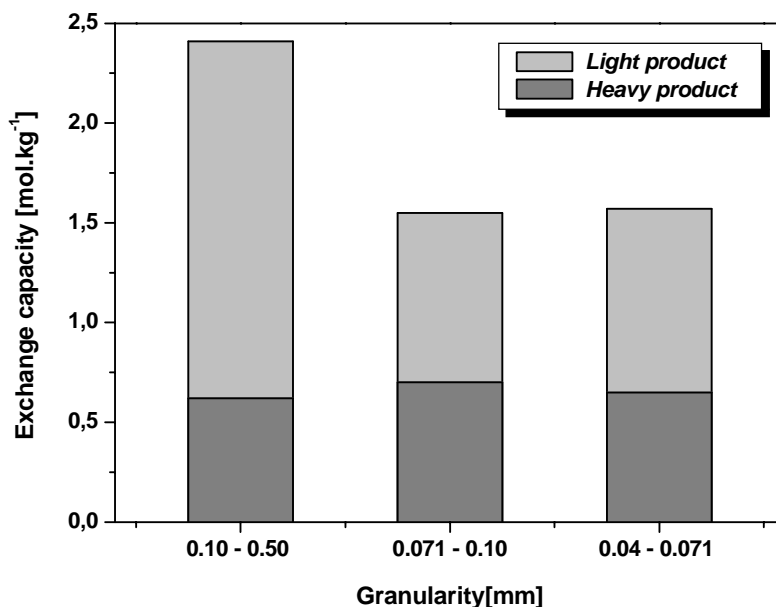
Same results focused on the modeling of the hydrothermal alternation condition of the energetic fly ashes mention possibilities of the amorphous phase of the fly ash structure transformation on the zeolite structure of the phylipsite type. As it is shown in the figure 1, it was experimentally confirmed that the zeolites from the fly ashes quality is influenced by its pretreatment.

It was experimentally proved that zeolitized fly ashes applied in to the concretes can increase robustness of these concretes (7).

Tabela 1
Zawartość fazy amorficznej w popiołach lotnych po różnym czasie składowania [5]

| Popiół lotny energetyczny Energetic fly ash | świeży fresh | po 5 latach składowania 5 years dumped | po 20 latach składowania 20 years dumped |
|---|-----------------|---|---|
| Zawartość fazy amorficznej [%] Amorphous phases contents [%] | 90,65 | 79,30 | 67,7 |

Table 1
Content of amorphous phases in fly ashes dumped for different time of storage[5]



Rys. 1
Zmiana wydajności produktów wstępnego wzbogacania grawitacyjnego popiołów lotnych [6]

Fig. 1
Exchange capacities of fly ash gravity pretreatment products [6]

W tabelach 2 i 3 przedstawiono porównanie zawartości podstawowych składników i wybranych pierwiastków występujących w popiołach lotnych i odpowiadających im surowcach pierwotnych. Porównano także klasyczne wykorzystanie przemysłowe surowców pierwotnych z prognozą możliwego zastosowania popiołów lotnych i produktów ich przeróbki lub przetwarzania.

In the tables 2 and 3 are shown comparisons of elementary composition and chosen elements occurrence forms in fly ashes and equivalent primary raw materials. Compared are also classical commercial usage of primary raw materials with prognosis for possibilities of usage of fly ashes and products of its treatment or modification.

Tabela 2
Porównanie zawartości wybranych pierwiastków w odpadach energetycznych – popiołach lotnych ze spalania węgla kamiennego i w pierwotnych surowcach niemetalicznych [1, 8, 9, 10]

Table 2
The comparison of the chosen elements in the black coal fly ashes and the primary non-metallic materials [1,8,9,10]

| Odpady energetyczne z popiołów lotnych z węgla kamiennego Energetic wastes on the basis of black coal fly ashes | | | | Podstawowy zawartość materiałów niemetalicznych Equivalent primary not-metallic materials | | | |
|--|--|--|--|--|------------------------------------|----------------------|-------------------|
| składnik component | popiół lotny z węgla kam. black coal fly ash [%] | żużel z węgla kamiennego black coal slag [%] | węgiel kam. stabilizowany black coal stabilizate [%] | bazalt petrugic basalt [%] | gliny ceramiczne ceramic clays [%] | zeolity zeolites [%] | mully mullite [%] |
| SiO ₂ | 39,9–48,4 | 52,0 | 22,7 | 43,5–47,0 | 49,5–66,3 | 65,0–71,3 | 29,01 |
| Al ₂ O ₃ | 17,8–20,7 | 22,4 | 10,7 | 11,0–13,0 | 20,0–29,8 | 11,5–13,1 | 69,6 |
| Fe ₂ O ₃ | 5,8–10,2 | 5,4 | 4,26 | 4,0–7,0 | 2,2–3,8 | 0,7–1,9 | 0,5 |
| CaO | 2,0–3,7 | 4,1 | 40,8 | 10,0–12,0 | 0,4–1,2 | 2,7–5,2 | – |
| MgO | 0,9–1,2 | 1,8 | – | 8,0–11,0 | 0,6–0,95 | 0,6–1,2 | – |
| TiO ₂ | 0,6–0,8 | 0,8 | – | 2,0–3,5 | 1,1–1,3 | 0,1–0,3 | 0,79 |
| K ₂ O | 1,5–2,3 | 0,5 | – | 1,0–2,5 | 0,8–2,3 | 2,2–3,4 | 0,06 |
| Na ₂ O | 0,5–0,8 | 2,5 | – | 2,5–3,5 | 0,1–0,2 | 0,2–1,3 | 0,18 |

Tabela 3

Porównanie zawartości głównych składników popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego i pierwotnych surowców niemetalicznych oraz ich wykorzystanie [1,8,9,10]

Table 3

The comparison of the appearance of the majority components forms obtained in the black coal fly ashes and in the primary non-metallic materials including their usage [1,8,9,10]

| Klasyczne zastosowanie komercyjne Classical commercial usage | Podstawowe występowanie w litosferze Primary occurrence forms in lithosphere | Pierwiastek Element | Zawartość w popiołach lotnych Secondary equivalents contained in fly ash | Możliwe zastosowanie Supposed usage possibilities |
|--|--|---|--|--|
| szkło, materiały ściernalne i produkcja krzemu, kompozyty krzemowe glass, abrasant and Si production, Si composites | kwarc, kryzobalit, trydymit quartz, crisobalite, tridymite | Si | faza szklista, cenosfery vitrific phases, cenospheres | w roztworze z Al, produkcja czystego Si – nie ekonomiczna in solution with Al, clear Si production – not economic |
| produkcja aluminium, materiały ściernalne, korund ceramiczny Al production, abrasant, corundum ceramics | korund, boksyt, bohmit, gipsyt corundum, bauxite, bohmite, gibbsite | Al | hydrorgilit, bohmit, towarzyszące Hydrargillite, bohmite, accessories | roztwory Si, produkcja Al – nie ekonomiczna Si solutions, Al production - not economic |
| adsorbenty, ceramika, materiały ogniotrwałe, szkło topione, mat. ściernalne, produkcja materiałów izolacyjnych adsorbents, ceramics, heatproof materials, glass melt, abrasant, insulating materials production | zeolity, gliny, mulit, sylmanit, skaleń, szkło wulkaniczne zeolites, clays, mullite, sillmanite, feldspars, volcanic glasses, | Si-Al forma krystaliczna i amorficzna crystalline and amorphous form | mulit, silmanit, andaluzyt, analcym, filipsyt, mordenit, auspidyn mullite, sillmanite, andalusite, analcim, phylipsite, mordenite, auspidine | kompozyty materiałów izolacyjnych, syntetyczne zeolity i produkcja geopolimerów, dodatki do cegieł budowlanych Heatproof composites, synthetic zeolites and geopolymeres production, additives to the building bricks |
| produkcja żelaza, stal i stopy żelaza, pigmenty Fe production, steel and Fe alloys, pigments | magnetyt, maghemit, hematyt, syderyt magnetite, maghemite, hematite, siderite | Fe | magnetyt, maghemit, hematyt, dodatek syderytu w technologiach odsiarczania magnetite, maghemite, hematite, accessory siderite-in deulphurisation technologies | produkcja żelaza, pigmenty, żelazowe masy wypełniające iron production, pigments, iron filling masses |
| materiały budowlane, gips i płyty gipsowe, kamienie dekoracyjne, środki odsiarczające, nawozy building mat., gypsum and plasterboards, decorating stones, desulphurization mediums, fertilizers | gips, anhydryt, wapień, dolomit, kalcyt, marmur gyps, anhydrite, limestone, dolomite, calcite, marble | Ca | gips, anhydryt w większości uzyskiwany w stabilizacji gyps, anhydrite majority obtained in stabilisate | gips i produkcja płyt gipsowych, dodatek do budowlanych materiałów kompozytowych gypsum and plasterboards production, additive to the building composite materials |
| produkcja pigmentów, stopy specjalne pigments production, special alloys | rullit, ilmenit, ilmenorullit, anataz rullite, illmenite, illmenorullite, anatas | Ti | rutil, ilmenit, ilmenorutil, anataz rutil, illmenite, illmenorullite, anatas | zastosowanie kompleksowe nie jest przewidywalne absolutely usage isn't anticipated |
| energetyka, chemia organiczna energetic, organic chemistry | węgiel kamienny i brunatny black and brown coal | C | niespalony węgiel, zawierający koks, grafit unburned coal containing coke, graphite | produkcja energii energy production |

Na podstawie porównania wyników składów popiołu lotnego i naturalnego mulitu można stwierdzić, że popiół może być wykorzystany do produkcji materiału wtórnego o właściwościach naturalnego mulitu. Należy zauważyć, że mulit występuje w warunkach naturalnych bardzo rzadko, jest jednak interesujący dla zastosowań przemysłowych z uwagi na jego właściwości termiczne. Całkowite zapotrzebowanie na mulit dla ceramiki jest pokrywane przez syntetyczny mulit produkowany w procesie termicznym z naturalnych składników, takich jak sylmanit, cyjanit, andaluzyt i topaz oraz z czystych tlenków Al i Si w odpowiednim stosunkach stechiometrycznym.

W tabeli 2 i 3 pokazano, że popiół lotny z węgla kamiennego nie wykazuje identycznego stosunku stechiometrycznego Si i Al, ale zawiera odpowiednią zawartość pierwiastków wchodzących w skład mulitu. Potwierdzono doświadczalnie, że stechiometryczne zmiany stosunku Si oraz Al mogą być uzyskane dzięki zmianie ilości składników znajdujących się w popiołach lotnych z węgla kamiennego oraz dodatku Al. W wyniku syntezy termicznej uzyskano mulit i korund, co jest pokazane na rysunkach 2a i b.

Wnioski

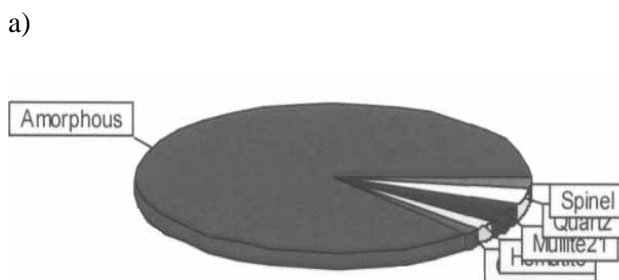
Analiza zawartości podstawowych składników i form występowania pierwiastków w popiołach lotnych i wybranych materiałów niemetalicznych pozwala na określenie wielu możliwych kierunków racjonalnego wykorzystania popiołów lotnych z węgla kamiennego i oraz bezodpadowe wykorzystanie jako surowców wtórnych. Dalsza analiza możliwości substytucji surowców naturalnych, ich wytwarzanie i wykorzystanie powinno być tematem prac badawczych z zakresu technologii i badania materiałów.

On the comparison base of the elementary content equivalence, occurrence of the fly ash components forms and the generation of the mullite in the nature it can be proposed that this material could be precursor for the mullite production under the extensional conditions. It is advisable to note that the mullite occurrence in the nature is very rare, but it is very interesting for its thermal properties for usage in the industry. All the volume of the mullite ceramics consumption is covered by the synthetic mullite produced from the natural precursors, as well as the sillmanite, cyanite, andalusite and topaz, or from the pure Al and Si oxides solution in appropriate stoichiometric ratio by the thermal synthesis.

From the tables 2 and 3 is liquet that the black coal fly ashes don't have the identical stoichiometric Si and Al ratio, but contains forms of the natural precursor mineral and the abundant content of the mullite building elements. Experimentally was confirmed that by the stiochiometric changing of the Si and Al ratio can be the more types of composite material consisting of the black coal fly ash and the Al additive produced. After the thermal synthesis are the mullite and corundum materials produced as it is shown in the figure 2 a and b.

Conclusion

Study of the equivalence generation of the elementary composition and the elements occurrence forms in the fly ashes and the primary non-metallic materials offers many possibilities for the rationally usage of the black coal fly ashes as the worthful secondary raw material as well as its complex wasteless usage. The further equivalence study with the natural materials, its generation and usage gives many opportunities for the next research of the sophistic technologies and materials.



Rys. 2
Porównanie składu stechiometrycznego popiołu lotnego z węgla kamiennego przed (a) i po (b) syntezie termicznej [4]

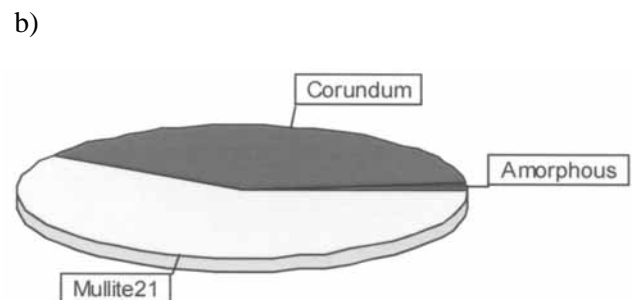


Fig. 2
The comparison of the stoichiometric composition of the black coal fly ash before (a) and after (b) thermal synthesis [4]

Podziękowanie

Badania zostały przeprowadzone w ramach z projektu NFP 26220220051 Rozwój nowoczesnych technologii utylizacji i wykorzystania wybranych odpadów w inżynierii budownictwa drogowego, finansowanego przez Unijne Fundusze Strukturalne, projekt SGA nr 2-0086-10 oraz projekt nr MEB0810142.

Tłumaczenie Anna Wilkosz

Acknowledgement

This research has been carried out within the project NFP 26220220051 Development of progressive technologies for utilization of selected waste materials in road construction engineering, supported by the European Union Structural funds, SGA project No. 2-0086-10 and mobility project No. MEB0810142.

Literatura – References

- 1 Fečko P., Kušnierová M., Ráclavská H., Čablík V., Lyčková B.: *Fly ash*. VŠB-Technical University of Ostrava, Faculty of Mining and Geology, 2005, ISBN 80-248-0836-6, 191 p.
- 2 Maas P., Matys M.: *Stabilita odkalísk*, PFUK, Katedra inžinierskej geológie, manuscript.
- 3 *Personal consultation ENO Nováky*.
- 4 Kušnierová M., Luptáková A., Šlesárová A.: *Bezodpadová technológia komplexného spracovania a využitia čiernouhoľných popolčekov*, In: *Recyklace odpadů XI./II., Košice 6–7. 12. 2007*, ISBN 978-80-248-1676-0, s. 15-20.
- 5 Kušnierová M., Šlesárová A., Praščáková M.: *The signitificance of fly ash for their processing and utilization*, In: *Proc. Waste recycling-IX., Krakow, 17–19.11. 2005*.
- 6 Kušnierová M., Praščáková M., Fečko P.: *Modification of ashes sorption properties by hydrothermal alternation*. In: *Proceedings of 22nd Annual International Pittsburgh Coal Conference Coal – Energy and the Environment, Pittsburgh, USA, 2005, CD*.
- 7 Junák J., Števulová N., Sinčáková A.: *The tempemperate influence of final compressive strength of coal fly ash/ cement free samples*, *Czasopismo techniczne, chemia, 2-Ch/2008 zeszyt 16(105)*. Wydawnictwo politechniki Krakowskiej im Tadeusza Kosciuszki, ISSN 0011-4561, ISSN 1897-6298., s. 151–156.
- 8 Čablík V.: *Získávání Ti a Al z popílku*, *Doktroská práce, VŠB TU Ostrava, 2001*.
- 9 Berri L., Mason B., Dietrich R.: *Mineralogia, Moskva, Mir, 1987*.
- 10 Büchner W., Schliebs R., Winter G., Büchel K. H.: *Průmyslová anorganická chemie, SNTL, Praha 1991*.